

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-066561
(43)Date of publication of application : 06.03.1990

(51)Int.CI. G03G 9/09

(21)Application number : 63-216311 (71)Applicant : KONICA CORP
(22)Date of filing : 01.09.1988 (72)Inventor : SHIRASE AKIZO
TAKAHASHI JIRO
TAKAGIWA HIROYUKI

(54) COLOR TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve color developability and light resistance and to suppress the liberation of a pigment by incorporating a processed pigment obtd. by melting and kneading a pigment and resin for the pigment having a low average mol. wt. into a resin binder having a specified average mol. wt. or above.

CONSTITUTION: A processed pigment obtd. by melting and kneading a pigment and resin for the pigment is dispersed and incorporated into a resin binder having 100,000wt. average mol. wt. Mw. Since the processed pigment is obtd. as mentioned above, the dispersibility of the pigment in the resin binder is considerably improved, high color developability is ensured and the liberation of the pigment from toner particles is suppressed. The concentration of stress on the interface between the resin binder and the resin for the pigment is reduced because the resin binder itself is hardly crushed and the molecular chains of the resin binder and the resin for the pigment intertwist at the time of melting and kneading. Even when images are formed many times, the liberation of the pigment particles is suppressed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平2-66561

⑫ Int. Cl. 6

G 03 G 9/09

識別記号

府内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)3月6日

7265-2H G 03 G 9/09 3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 電子写真用カラートナーおよびその製造方法

⑮ 特願 昭63-216311

⑯ 出願 昭63(1988)9月1日

⑰ 発明者 白勢 明三 東京都八王子市石川町2970番地 コニカ株式会社内
 ⑱ 発明者 高橋 次朗 東京都八王子市石川町2970番地 コニカ株式会社内
 ⑲ 発明者 高際 裕幸 東京都八王子市石川町2970番地 コニカ株式会社内
 ⑳ 出願人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
 ㉑ 代理人 弁理士 大井 正彦

明 碑 啓

1. 発明の名称

電子写真用カラートナーおよびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 順料と顔料用樹脂とを複数混練して得られる加工顔料がバインダー樹脂中に分散含有されたり、

前記顔料用樹脂の質量平均分子量が前記バインダー樹脂の質量平均分子量よりも小さく、

前記バインダー樹脂の質量平均分子量が10万以上であることを特徴とする電子写真用カラートナー。

(2) 質量平均分子量 M_w が10万以上のバインダー樹脂と、顔料と顔料用樹脂とを複数混練して得られる加工顔料と、その他必要に応じて用いられるトナー成分とを複数混練し、粉砕し、分級することを特徴とする請求項(1)に記載の電子写真用カラートナーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真用カラートナーおよびその製造方法に関する。

【技術の背景】

電子写真法においては、一般に、光導電性材料よりなる感光層を有する複数層持体(以下「感光体」ともいう。)の裏面に、帶電、銀接写光により静電潜像が形成され、次いでこの静電潜像が、着色粒子であるトナーによって現象され、得られたトナー像が通常は紙等の記録材に転写された後、定着されて可視図像が形成される。一方、転写後の感光体は、露電され、次いで転写されずに感光体上に残留したトナーがクリーニングされたうえ次の図像の形成に供される。

カラー画像の形成に用いられる電子写真用カラートナーは、一般に、バインダー樹脂中に各種の有彩色顔料または顔料を分散含有させて構成される。

しかし、顔料系のカラートナーは、発色性がよくて鮮明なカラー画像の形成が可能であるが、反面、耐光性が弱り直射光下に放置した際、変色、

特開昭62-66561(2)

脱色してしまう問題がある。

また、顔料系のカラートナーは、耐光性はぼれているが、反而、バインダー樹脂に対する顔料の分散性が遅いため、発色性が劣り、またトナーの耐久性が劣る問題がある。

特に、バインダー樹脂の重量平均分子量 M_w が10万以下の場合には、トナーの被覆に伴いトナー粒子から顔料が遊離しやすく、当該顔料によりトナーキャリア、感光体の表面が汚染されて特性が劣化する問題が顕著となる。

このような事情から、バインダー樹脂に対する顔料の分散性を向上させる下記の技術が開発された。

(1) バインダー樹脂としてギリエスチル樹脂(樹脂A)を用い、当該樹脂Aよりも高い分子量のギリエスチル樹脂(樹脂B)により顔料をあらかじめ被覆し、この被覆された顔料を樹脂A中に分散させてカラートナーを得る技術(特開昭62-230755号公報参照)。

(発明が解決しようとする課題)

を形成することができる電子写真用カラートナーおよびその製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上記目的を達成するため、本発明の電子写真用トナーは、顔料と顔料用樹脂とを溶融混練して得られる加工顔料がバインダー樹脂中に分散合体されたり、向記顔料用樹脂の重量平均分子量が向記バインダー樹脂の重量平均分子量よりも小さく、向記バインダー樹脂の重量平均分子量が10万以上であることを特徴とする。

また、本発明の電子写真用トナーの製造方法は、重量平均分子量 M_w が10万以上のバインダー樹脂と、顔料と顔料用樹脂とを溶融混練して得られる加工顔料と、その佔必要に応じて用いられるトナー成分とを溶融混練し、粉体し、分離することを特徴とする。

(作用)

加工顔料が、顔料と顔料用樹脂とを溶融混練して得られるものであるため、加工顔料のバインダー樹脂に対する分散性が格段に向上的する。従って、

上記技術仰によれば、少粉体の顔料の形成においては、樹脂Aの重量平均分子量 M_w が10万以下の場合でも顔料単体の遊離による汚染は少じにくく、しかし、多段回にわたり顔料を形成すると、樹脂Aと樹脂Bの界面近傍が被覆され、樹脂Aで被覆された顔料がトナー粒子から遊離し、これがキャリア、感光体の表面を徐々に汚染し、クリーニング不良、カブリ、トナー飛散を生ずる問題がある。

これは、樹脂Aの重量平均分子量 M_w が樹脂Bの重量平均分子量 M_w より小さいためにトナーを溶融混練する際に樹脂Aの軟化温度では樹脂Bが軟化せず、その結果樹脂Aおよび樹脂Bの両者の界面には分子鎖のからみ合いは生じず、界面の強度が弱くなるためであると予想される。

本発明は、以上の如き事情に着眼してなされたものであって、その目的は、発色性、耐光性に優れ、かつ多段回にわたり顔料を形成する場合にもトナー粒子からの顔料の遊離が生じず、感光体の汚染に起因する画質不良を作らずに安定に顔料

発色性が良く、かつトナー粒子からの顔料単体の遊離が少じにくい。

また、加工顔料と、重量平均分子量 M_w が10万以上のバインダー樹脂とを溶融混練することにより、バインダー樹脂自身が被覆されにくいうえにさらに溶融混練時にバインダー樹脂と顔料用樹脂との分子鎖のからみ合いが生じ、そのためバインダー樹脂と顔料用樹脂との界面での応力の集中が緩和される。従って、多段回にわたり顔料を形成する場合にもトナー粒子からの顔料および顔料用樹脂で被覆された顔料粒子の遊離が生じにくい。

これらの結果、感光体、キャリアの汚染が生じにくく、多段回にわたり顔料を形成する場合にも、カブリ、トナー飛散、クリーニング不良を作らずに安定した発色性の良いカラー画質を形成することができる。

(発明の具体的な構成)

以下、本発明の構成を具体的に説明する。

本発明の電子写真用カラートナーは、基本的に顔料と顔料用樹脂とを溶融混練して得られる

特開平2-56561(3)

加工詰料が、重量平均分子量 M_w が10万以上のバインダー樹脂中に分散合有されてなる。

バインダー樹脂において、重量平均分子量 M_w が10万未満であると、バインダー樹脂自身が破壊されやすいために、トナー粒子からの詰料および顔料用樹脂で破壊された顔料粒子の遊離を十分に防止することが困難となり、感光体、キャリア等の表面が早期に汚染される。

ここで、重量平均分子量 M_w の値は、他の方法により求めることができ、測定方法の相異によって若干の差異があるが、本発明においては、下記の測定法に準じて求めたものと定義する。

すなわち、ゲル・バー・ミュエーション・クロマトグラフィ (GPC) によって以下に記す条件で重量平均分子量 M_w を測定する。温度40℃において、培養 (テトラヒドロフラン) を毎分 1.2 ml の流速で流し、温度 0.2 g / 20 ml のテトラヒドロフラン溶液を試料重量として 3 ml 注入し測定を行う。試料の分子量測定にあたっては、当該試料の有する分子量が該種の単分散ポリスチレン標準

試料により作成された検量線の分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される測定条件を選択する。

なお、測定結果の信頼性は、上述の測定条件で行ったNBS 106ポリスチレン標準試料が、

重量平均分子量 $M_w = 28.8 \times 10^4$

となることにより確認することができる。

また、用いるGPCのカラムとしては、前記条件を満足するものであるならばいかなるカラムを適用してもよい。具体的には、例えば TSK-GEL, GMH, (液体層造粒型) 等を用いることができる。

なお、溶媒および測定温度は記載した条件に規定されるものではなく適当な条件に変更してもよい。

バインダー樹脂の具体例としては、特に限定されず種々の樹脂を用いることができる。具体的には、例えばステレン系樹脂、アクリル系樹脂、ステレン・アクリル系共重合体樹脂、エポキシ樹脂、ポリエスチル樹脂等を挙げることができる。これ

らの樹脂は組合せて用いてもよい。

バインダー樹脂としてのステレン・アクリル系共重合体樹脂は、ステレン系単量体とアクリル系単量体との共重合体よりなる樹脂である。

ステレン系単量体の具体例としては、例えばステレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*o*-ブチルスチレン、*o*-tert-ブチルスチレン、*p*-カーボキシルスチレン、*p*-メチカルスチレン、*o*-ヨーノエニルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-ヨードメシルスチレン、*o*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、3, 4-ジクロロスチレン等を挙げることができ。これらの単量体は単独で用いてもよいし、複数のものを組合せて用いてもよい。

アクリル系単量体の具体例としては、例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ローブチル、アクリル酸イソブチル、

アクリル酸プロピル、アクリル酸カーオクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、*o*-カロルアクリル酸メチル、*o*-タクリル酸、*o*-メタクリル酸メチル、*o*-メタクリル酸エチル、*o*-メタクリル酸プロピル、*o*-メタクリル酸ローブチル、*o*-メタクリル酸イソブチル、*o*-メタクリル酸カーオクチル、*o*-メタクリル酸デシル、*o*-メタクリル酸ラウリル、*o*-メタクリル酸2-エチルヘキシル、*o*-メタクリル酸ステアリル、*o*-メタクリル酸フェニル、*o*-メタクリル酸ジメチルアミノエチル、*o*-メタクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリロニトリル、*o*-タクリロニトリル、アクリルアミド、その他を挙げることができ。これらの単量体は単独で用いてもよいし、複数のものを組合せて用いてもよい。

バインダー樹脂としてのポリエスチル樹脂は、多価アルコール単量体と多価カルボン酸単量体との縮合によって得られる。

多価アルコール単量体としては、例えばエテレ

特開平2-66561 (4)

ンブリコール、ジエナレンゲリコール、トリエナレンゲリコール、1, 2-アロビレンゲリコール、1, 3-アロビレンゲリコール、1, 4-ブタジオール、オオベンチルゲリコール、1, 4-ブテンジオール、ポリオキシングロバン(2, 21-3, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のジオール類、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロビレン化ビスフェノールA等のエーテル化ビスフェノール類、その他の二端のアルコール基團体を挙げることができる。

以上のような二端の基團体のほか、さらに必要に応じて、三端以上の多価基團体を用いてもよい。三端以上の多価アルコール基團体としては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントリオール、1, 4-ソルビタン、ベンタエリスリトール、ジベンタエリスリトール、トリベンタエリスリトール、ショ糖、1, 2, 4-ブタントリオ

ール、1, 2, 5-ペントトリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチオール、2, 4-ブタントリオール、トリメチオールエタン、トリメチオールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン、その他のを挙げることができる。

また、多価カルボン酸基團体としては、例えばマレイン酸、フマル酸、メタコン酸、シトロコン酸、イクシコン酸、グルタコン酸、マカル酸、イリフル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アシビン酸、セバキン酸、マロン酸、これらの酸の無水物または低級アルキルエステル、リノレイン酸の二端体、その他の二端の有機酸基團体等を挙げることができる。

また、三端以上の多価カルボン酸基團体としては、例えば1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタノ

トリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、チトラ(メチレンカルボキシ)メタン、1, 2, 7, 8-オクタクシテトラカルボン酸、エンボール三端基團、これらの酸の無水物、その他のを挙げることができる。

本発明に用いる加工樹脂は、顔料と顔料用樹脂とを複合混練して得られたものである。

顔料用樹脂としては、その重量平均分子量M_wがバインダー樹脂の重量平均分子量M_wよりも小さいことが必要である。顔料用樹脂の分子量M_wがバインダー樹脂の分子量M_wを超える場合には、溶融混練時に顔料用樹脂が軟化しにくくなり、顔料用樹脂とバインダー樹脂の分子鎖のからみ合いが生じないためにその界面の強度が低いものとなり、その結果、堆積して面倒を形成するときに界面または界面近傍での堆積を生じ、顔料用樹脂で被覆された顔料粒子が遮離して遮光体、キャリアを汚染するため、カブリ、トナー飛散、クリーニング不良を引き起こすこととなる。

顔料用樹脂の具体例としては、特に限定されず種々の樹脂を用いることができる。具体的には、既述のバインダー樹脂と同様の樹脂、例えはステレン系樹脂、アクリル系樹脂、ステレン、アクリル系共重合樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等を挙げができる。これらの樹脂は組合せて用いてもよい。

顔料としては、各種の顔料を用いることができる。具体的には例えば下記の如きものを挙げることができる。なお、下記の例示物質は、カーライントラックス第3版1971年増刊1975に記載されたし、1.名称番号、および/またはそれに該当する商品名の一例を示した。

(マゼンタ顔料)

C.I. ピグメントレッド5

(バーマントカーミングB、ヘキストジャパン
社製)

C.I. ピグメントレッド48:1

(スミカブリントレッドC、住友化学社製)

C.I. ピグメントレッド53:1

特開平2-66561(5)

(クロモフタールオゼンタG、チバ・ガイギー社
製)

C.I. ピグメントレッド5T: 1
(スミカプリントカーミン6BC、住友化学社製)

C.I. ピグメントレッド123
(カヤセットレッドB-B、日本化粧社製)

C.I. ピグメントレッド139
(カヤセットレッドE-CR、日本化粧社製)

C.I. ピグメントレッド144
(クロモフタールレッドBRN、チバ・ガイギー
社製)

C.I. ピグメントレッド149
(PVファストレッドB、ヘキストジャパン社製)

C.I. ピグメントレッド166
(クロモフタールスカーレットR、チバ・ガイギー
社製)

C.I. ピグメントレッド177
(クロモフタールレッドA3B、チバ・ガイギー
社製)

C.I. ピグメントレッド178

(カヤセットレッドE-GG、日本化粧社製)

C.I. ピグメントレッド222

(クロモフタールレッドマゼンタG、チバ・ガイ
ギー社製)

また、オゼンク顔料の好みの市販品としては、
KET-Red 301、KET-Red 302、KET-
Red 303、KET-Red 304、KET-Red 305、
KET-Red 306、KET-Red 307、KET-
Red 308、KET-Red 309(以上、大日本イン
キ類製)等を挙げることができる。

(オレンジ顔料またはイエロー顔料)

C.I. ピグメントオレンジ31

(クロモフタールオレンジ4R、チバ・ガイギー
社製)

C.I. ピグメントオレンジ43

(ホステバームオレンジCR、ヘキスト社製)

C.I. ピグメントイエロー-11

(ファストイエロー-GBRN、住友化学社製)

C.I. ピグメントイエロー-14

(ベンジジンイエロー-OT、デュボン社製)

C.I. ピグメントイエロー-138
(バリオールイエロー-LO980RD、バスフ
社製)

C.I. ピグメントイエロー-93
(クロモフタールイエロー-3G、チバ・ガイギー
社製)

C.I. ピグメントイエロー-94
(クロモフタールイエロー-6G、チバ・ガイギー
社製)

また、イエロー顔料の好みの市販品としては、
KET-Yellow 401、KET-Yellow 402、KET-
Yellow 403、KET-Yellow 404、KET-Yellow
405、KET-Yellow 406(以上、大日本
インキ類製)等を挙げることができる。オレンジ
顔料の好みの市販品としては、KET-orange
501(大日本インキ類製)等を挙げることができる。
(グリーン顔料またはシアン顔料)

C.I. ピグメントグリーン7
(クロモフタールグリーンGF、チバ・ガイギー
社製)

C.I. ピグメントブルー-15:3

(カーマインブルー-CNR-0、住友化学社製)

C.I. ピグメントブルー-60

(クロモフタールブルー-ASR、チバ・ガイギー
社製)

また、シアン顔料の好みの市販品としては、
KET-Blue 101、KET-Blue 102、KET-
Blue 103、KET-Blue 104、KET-Blue 105、
KET-Blue 106、KET-Blue B-1(以上、
大日本インキ類製)等を挙げることができる。グ
リーン顔料の好みの市販品としては、KET-
Green 201(大日本インキ類製)等を挙げ能够
する。

これらの顔料は、単独で用いてもよいし、または
2種以上のものを組合せて用いてもよい。

加工顔料において、顔料の割合は、顔料用顔料
100重量部に対して20~300重量部程度が好み
い。そして、カラートナーの全体における顔料の
割合は、1~20重量%程度が好み。

加工顔料は、次のようにして製造する能够

特開平2-66561(6)

きる。すなわち、粒状または粉状の顔料用樹脂と、粒状または粉状の顔料とを混合し、加熱下で溶融成形し、その後冷却し、粉碎し、もって粒状または粉状の加工顔料を得る。

バインダー樹脂に対する分散性をより高める観点から、加工顔料は0.1~3mm程度の粒状または粉状の形態であることが好ましい。

その他必要に応じて用いられるトナー成分としては、例えば荷電抑制剤、定着性向上剤等を挙げることができる。

荷電抑制剤としては、カラートナーの見色性を損なわないようにするために、黒色または白色のものが好ましい。

定着性向上剤としては、例えばポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、部分ケン化脂肪酸エステル、高級脂肪酸、高級アルコール、成形または固体のパラフィンワックス、アミド系ワックス、多価アルコールエステル、シリコーンワニス、脂肪族プロロカーボン等を挙げることができる。

シリカ微粒子が好ましい。

シリカ微粒子の市販品としては、例えばエロジルR-972、エロジルR-974、エロジルR-805、エロジルR-812(以上、日本エロジル社製)等を挙げることができる。

無機微粒子の添加割合はトナーの0.1~1重量%が好ましい。

本発明のカラートナーは、一成分系現像剤または二成分系現像剤のいずれのタイプにも適用することができる。

二成分系現像剤を構成する場合に組合せて用いられるキャリアとしては、特に限定されず、例えば磁性体粒子のみよりなる单成分キャリア、磁性体粒子の表面を樹脂により被覆してなる樹脂被覆キャリア、樹脂粒子中に磁性体が分散含有してなる磁性体分散型キャリア等を挙げができる。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。

次に、本発明のカラートナーの製造方法について説明する。

本発明においては、既述のバインダー樹脂と、既述の加工顔料と、その他必要に応じて用いられるトナー成分とを予備混和して各成分を均一に分散し、加熱下においてこれらを十分に溶融混和し、次いで冷却した後これらを粗粉碎し、さらに微粉碎し、そして分級することにより、所要の粒径分率のカラートナーを塑造する。

カラートナーの粒径は、通常、5~20mm程度が好ましい。

また、カラートナーの流动性を改善するために、上記トナーにさらに無機微粒子を外部から添加混合してもよい。

斯かる無機微粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化セリウム、三酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、焼化ケイ素等の微粒子を挙げることができる。特

い。

〔実施例1〕

<バインダー樹脂の製造>

・トリメリット酸	246 重量部
・テレフタル酸	143 重量部
・ビスフェノールA・プロピレンオキサイド	350 重量部
・ビスフェノールA・エチレンオキサイド	271 重量部

以上の单量体を用いて、重量平均分子量M_wが118,000のポリエスチル樹脂を合成した。これをバインダー樹脂(I)とする。

<顔料用樹脂の製造>

上記バインダー樹脂(I)と同様の单量体を用いて、重量平均分子量M_wが72,000のポリエスチル樹脂を合成した。これを顔料用樹脂(II)とする。

<加工顔料の製造>

上記顔料用樹脂(II)の5重量部と、マゼンタ顔料(KE-T-Red 309、大日本インキ錦製)3重量部とを溶融混和し、冷却後粉碎して、ほぼ2mm以下

特開平2-66561(7)

の粒状の加工顔料を製造した。これを加工顔料(1)とする。

<トナーの製造>

・バインダー樹脂(1)	100 重量部
・加工顔料(1)	8 重量部
・ワックス (ビスコール 660P, 三洋化成工業社 製)	3 重量部

以上の物質を混合し、溶融混練し、冷却した後、粗粉砕し、さらに微粉砕し、次いで分級して、平均粒径が12μmの粉末を得た。

さらに、この粉末に、シリカ微粒子 (アエロジルR-972, 日本アエロジル社製) を 0.4重量%となる割合で添加混合してマゼンタのカラートナーを製造した。

(実施例2)

<加工顔料の製造>

実施例1の顔料用樹脂(1)の5重量部と、イエロー顔料 (KET-Yellow 403, 大日本インキ類製) 3重量部とを溶融混練し、冷却後粗粉砕して、ほぼ2mm以下の粒状の加工顔料を製造した。これを加工顔料(2)とする。

工顔料(2)とする。

<トナーの製造>

・実施例1のバインダー樹脂(1)	100 重量部
・加工顔料(2)	8 重量部
・ワックス (ビスコール 660P, 三洋化成工業社 製)	3 重量部

以上の物質を混合し、溶融混練し、冷却した後、粗粉砕し、さらに微粉砕し、次いで分級して、平均粒径が12μmの粉末を得た。

さらに、この粉末に、シリカ微粒子 (アエロジルR-972, 日本アエロジル社製) を 0.4重量%となる割合で添加混合してイエローのカラートナーを製造した。

(実施例3)

<加工顔料の製造>

実施例1の顔料用樹脂(1)の5重量部と、シアン顔料 (KET-blue 105, 大日本インキ類製) 2重量部とを溶融混練し、冷却後粉砕して、ほぼ2mm以下の粒状の加工顔料を製造した。これを加工顔料(3)とする。

<トナーの製造>

・実施例1のバインダー樹脂(1)	100 重量部
・加工顔料(3)	7 重量部
・ワックス (ビスコール 660P, 三洋化成工業社 製)	3 重量部

以上の物質を混合し、溶融混練し、冷却した後、粗粉砕し、さらに微粉砕し、次いで分級して、平均粒径が12μmの粉末を得た。

さらに、この粉末に、シリカ微粒子 (アエロジルR-805, 日本アエロジル社製) を 0.4重量%となる割合で添加混合してシアンのカラートナーを製造した。

(実施例4)

<バインダー樹脂の製造>

・ステレン	72 重量部
・アーバニルメタクリレート	18 重量部

以上の单量体を用いて、重量平均分子量M_nが152,000のステレン・アクリル共重合体樹脂を合成した。これをバインダー樹脂(4)とする。

<加工顔料の製造>

実施例1の顔料用樹脂(1)の5重量部と、マゼンタ顔料 (KET-Red 30T, 大日本インキ類製) 3重量部とを溶融混練し、冷却後粉砕して、ほぼ2mm以下の粒状の加工顔料を製造した。これを加工顔料(4)とする。

<トナーの製造>

・バインダー樹脂(4)	100 重量部
・加工顔料(4)	8 重量部
・ワックス (ビスコール 660P, 三洋化成工業社 製)	3 重量部

以上の物質を混合し、溶融混練し、冷却した後、粗粉砕し、さらに微粉砕し、次いで分級して、平均粒径が12μmの粉末を得た。

さらに、この粉末に、シリカ微粒子 (アエロジルR-974, 日本アエロジル社製) を 0.4重量%となる割合で添加混合してマゼンタのカラートナーを製造した。

(実施例5)

<顔料用樹脂の製造>

・ステレン	90 重量部
-------	--------

特開平2-66561 (B)

・ n - アチルアクリレート 10 重量部
以上の单量体を用いて、重量平均分子量 M_w が 64,000 のステレン・アクリル共重合体樹脂を合成した。これを颜料用樹脂(1)とする。

<加工顔料の製造>

上記顔料用樹脂(1)の 5 重量部と、イエロー顔料 (KET-Yellow 401, 大日本インキ類型) 3 重量部とを溶融混練し、冷却後粉碎して、ばば 2 μ m 以下の粒状の加工顔料を製造した。これを加工顔料(2)とする。

<トナーの製造>

・ 実施例 1 のバインダー樹脂(1) 100 重量部
・ 加工顔料(2) 8 重量部
・ ワックス (ビスコール 660P, 三洋化成工業社製) 3 重量部

以上の物質を混合し、溶融混練し、冷却した後、粉碎碎し、さらに微粉碎し、次いで分級して、平均粒径が 12 μ m の粉末を得た。

さらに、この粉末に、シリカ微粒子 (エロジル R-972, 日本エロジル社製) を 0.4 重量% となる割合で添加混合してマゼンタのカラートナーを製造した。

(比較例 1)
・ 実施例 1 のバインダー樹脂(1) 100 重量部
を製造した。

(比較例 1)

・ 実施例 1 のバインダー樹脂(1) 100 重量部

・ マゼンタ顔料 (KET-Red 307, 大日本インキ類型) 3 重量部

・ ワックス (ビスコール 660P, 三洋化成工業社製) 3 重量部

以上の物質を混合し、溶融混練し、冷却した後、粉碎碎し、さらに微粉碎し、次いで分級して、平均粒径が 12 μ m の粉末を得た。

さらに、この粉末に、シリカ微粒子 (エロジル R-972, 日本エロジル社製) を 0.4 重量% となる割合で添加混合してマゼンタのカラートナーを製造した。

(比較例 2)

<バインダー樹脂の製造>

実施例 1 のバインダー樹脂(1)と同様の单量体を用いて、重量平均分子量 M_w が 7,200 のポリエスチル樹脂を合成した。これをバインダー樹脂(3)と

する。

<顔料用樹脂の製造>

実施例 1 の顔料用樹脂(1)と同様の单量体を用いて、重量平均分子量 M_w が 85,000、数平均分子量 M_n が 5,200 のポリエスチル樹脂を合成した。これを顔料用樹脂(3)とする。

<加工顔料の製造>

顔料用樹脂(3)の 5 重量部と、シアン顔料 (KET-Blue 105, 大日本インキ類型) 2 重量部とを溶融混練し、冷却後粉碎して、ばば 2 μ m 以下の粒状の加工顔料を製造した。これを加工顔料(4)とする。

<トナーの製造>

・ バインダー樹脂(3) 100 重量部
・ 加工顔料(4) 7 重量部
・ ワックス (ビスコール 660P, 三洋化成工業社製) 3 重量部

以上の物質を混合し、溶融混練し、冷却した後、粉碎碎し、さらに微粉碎し、次いで分級して、平均粒径が 12 μ m の粉末を得た。

さらに、この粉末に、シリカ微粒子 (エロジル R-972, 日本エロジル社製) を 0.4 重量% となる割合で添加混合してシアンのカラートナーを製造した。

以上の各トナーの粒度の相違を後記第 1 表に示す。

(評価)

(1) 顔料分級度

上記各実施例および比較例で得られたカラートナーについて、顔料の分級度を調べた。分級度の測定方法は、次のとおりである。

溶融混練後のトナーをミクロトームを用いて薄片とし、この薄片を透過型光学顕微鏡で観察し、単位面積あたりの顔料微粒子の個数により分級度を判定する。

分級度の結果を後記第 1 表に示す。表中、○は分級度が十分なこと、△は分級度が若干劣るが实用レベルにあること、×は分級度が劣り实用的には問題のあることを表す。

(2) 5 万回にわたるランニングテスト

特開平2-66561 (8)

上記各実験例および比較例で得られた各カラートナーと、樹脂被覆キャリアとを、トナー温度が5%となるように混合して各及ぼす影響を調整し、電子写真機写機「U-81x 2800」(コニカ製)を用いて連続5万回にわたりカラー画像を形成するランニングテストを行い、下記の項目について評価した。

上記樹脂被覆キャリアは、流動化ベッド装置を用いて、フュライト粒子(F-150, 日本鉄工工業社製)の表面を、ステレン・メチルメタクリレート共重合体樹脂(60:40)により膜厚約1mmで被覆してなるキャリアである。このキャリアの重量平均粒径は80μmである。

〔評価項目〕

① 顔料の過剰に起因するカブリ

「サクランシントマーカー」(コニカ製)を用いて、コピー画像の白地の詰付濃度を測定して判定した。この際、各色に応じてその補色に相当する色のフィルターを用いて補正を行った。この濃度が通常0.11以下であれば実用上問題がない。

② 顔料の過剰に起因するトナー飛散

複数部を目視により観察して汚染の有無を調べた。また、コピー画像を目視により観察してトナー飛散に起因する洒落汚れの有無を調べた。

③ 印刷の過剰に起因するクリーニング不良

墨粉体の表面を目視により観察して、クリーニング不良に起因するフィルミング現象の有無を調べた。

以上の結果を後記第2表に示す。

第1表(トナーの組成)

	バインダ樹脂	顔料用樹脂	顔料	ワックス	流動化剤
実施例1	ポリエチル樹脂 $M_w = 118,000$ 100 重量部	ポリエチル樹脂 $M_w = 72,000$ 5 重量部	KET-Red 300 (大日本インキ社製) 3 重量部	ビスコール 660P (三洋化成工業社製) 3 重量部	アエロジルR-972 (日本アエロジル社製) 0.4 重量%
実施例2	ポリエチル樹脂 $M_w = 118,000$ 100 重量部	ポリエチル樹脂 $M_w = 72,000$ 5 重量部	KET-Yellow 403 (大日本インキ社製) 3 重量部	ビスコール 660P (三洋化成工業社製) 3 重量部	アエロジルR-812 (日本アエロジル社製) 0.4 重量%
実施例3	ポリエチル樹脂 $M_w = 118,000$ 100 重量部	ポリエチル樹脂 $M_w = 72,000$ 5 重量部	KET-Blue 105 (大日本インキ社製) 3 重量部	ビスコール 660P (三洋化成工業社製) 3 重量部	アエロジルR-805 (日本アエロジル社製) 0.4 重量%
実施例4	ステレン・アクリル 共重合体樹脂 $M_w = 152,000$ 100 重量部	ポリエチル樹脂 $M_w = 72,000$ 5 重量部	KET-Red 307 (大日本インキ社製) 3 重量部	ビスコール 660P (三洋化成工業社製) 3 重量部	アエロジルR-974 (日本アエロジル社製) 0.4 重量%
実施例5	ポリエチル樹脂 $M_w = 118,000$ 100 重量部	ステレン・アクリル 共重合体樹脂 $M_w = 64,000$ 5 重量部	KET-Yellow 401 (大日本インキ社製) 3 重量部	ビスコール 660P (三洋化成工業社製) 3 重量部	アエロジルR-972 (日本アエロジル社製) 0.4 重量%
比較例1	ポリエチル樹脂 $M_w = 118,000$ 100 重量部	——	KET-Red 307 (大日本インキ社製) 3 重量部	ビスコール 660P (三洋化成工業社製) 3 重量部	アエロジルR-972 (日本アエロジル社製) 0.4 重量%
比較例2	ポリエチル樹脂 $M_w = 7,200$ 100 重量部	ポリエチル樹脂 $M_w = 85,000$ 5 重量部	KET-Blue 105 (大日本インキ社製) 3 重量部	ビスコール 660P (三洋化成工業社製) 3 重量部	アエロジルR-972 (日本アエロジル社製) 0.4 重量%

特開平2-66561 (10)

第 2 表 (評価)

	顔料の分散性	5万回にわたるランニングテストの結果		
		顔料の遊離にお因するカブリ	顔料の遊離にお因するトナー飛散	顔料の遊離にお因するクリーニング不良
実施例1のトナー	○	50,000回まで白地濃度が0.01以下	50,000回まで発生せず	50,000回まで発生せず
実施例2のトナー	○	50,000回まで白地濃度が0.01以下	50,000回まで発生せず	50,000回まで発生せず
実施例3のトナー	○	50,000回まで白地濃度が0.01以下	50,000回まで発生せず	50,000回まで発生せず
実施例4のトナー	○	50,000回まで白地濃度が0.01以下	50,000回まで発生せず	50,000回まで発生せず
実施例5のトナー	○	50,000回まで白地濃度が0.01以下	50,000回まで発生せず	50,000回まで発生せず
比較例1のトナー	×	4,000回で白地濃度が0.01を超え、10,000回で白地濃度が0.02となり、その後もカブリが徐々に増加した。	9,000回で装置内の汚染が悪しく発生した。20,000回で画像汚れが発生した。	15,000回でクリーニング不良による感光体のフィルミング現象が発生した。
比較例2のトナー	△	15,000回で白地濃度が0.01を超え、18,000回で白地濃度が0.02となり、その後もカブリが徐々に増加した。	18,000回で装置内の汚染が日立ち始めた。20,000回で若干の画像汚れが認められた。	20,000回でクリーニング不良による感光体のフィルミング現象が発生した。

第2表の結果からも理解されるように、本発明のカラートナーによれば、顔料の分散性がさわめて良好であり、しかもバインダー樹脂自身が破壊されにくいため、トナー粒子からの顔料の遊離が生じにくく、従って、感光体、キャリアの汚染が生じにくく、カブリ、トナー飛散、クリーニング不良を併わずに、多段回にわたり安定にカラー画像を形成することができる。

これに対して、比較例1のカラートナーは、顔料とバインダー樹脂とを直接溶融混練したたりのため顔料の分散性が低く、そのためトナー粒子からの顔料の遊離が生じやすく、カブリ、トナー飛散、クリーニング不良が早期に発生した。

また、比較例2のカラートナーは、バインダー樹脂の重量平均分子量 M_w が10万以下であり、かつバインダー樹脂の重量平均分子量 M_w が顔料用樹脂の重量平均分子量 M_w よりも小さいため、バインダー樹脂自身が破壊されやすく、そのためトナー粒子からの顔料の遊離が生じやすく、カブリ、トナー飛散、クリーニング不良が早期に発生した。

(発明の効果)

以上詳細に説明したように、本発明の電子写真用カラートナーによれば、重量平均分子量 M_w が10万以上のバインダー樹脂と、顔料および上記バインダー樹脂よりは重量平均分子量 M_w の小さい顔料用樹脂を溶融混練して得られる加工顔料とを含有してなるので、発色性、耐光性に優れ、かつ顔料の遊離が生じにくいカラートナーが得られる。従って、多段回にわたりカラー画像を形成する場合にも、カブリ、トナー飛散、クリーニング不良を併わずに安定したカラー画像を形成することができる。

そして、本発明の製造方法によれば、上記特定のバインダー樹脂と、上記加工顔料と、その他必要に応じて用いられるトナー成分とを溶融混練し、粉砕し、分級してカラートナーを製造するので、バインダー樹脂に対する顔料の分散性が格段に向上し、顔料の遊離が生じにくくて耐久性の優れたカラートナーを製造することができる。

代理人 有理士 大井 正彦